

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2001-247669(P2001-247669  
A)

(43)【公開日】

平成13年9月11日(2001. 9. 11)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2001- 247669 (P2001-  
247669A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13\*September 11\* (2001.9.11)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成13年9月11日(2001. 9. 11)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 13\*September 11\* (2001.9.11)

## Technical

(54)【発明の名称】

ポリエステル製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/90

B29B 9/06

// B29K 67:00

【FI】

C08G 63/90

B29B 9/06

B29K 67:00

【請求項の数】

5

【出願形態】

OL

【全頁数】

8

【テーマコード(参考)】

4F2014J029

【Fターム(参考)】

4F201 AA24 AC01 AR06 BA02 BC01 BC12  
BC15 BC19 BL47 4J029 AA01 AB04 AB07

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF POLYESTER

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08G 63/90

B29B 9/06

// B29K 67:00

[FI]

C08G 63/90

B29B 9/06

B29K 67:00

[Number of Claims]

5

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

8

[Theme Code (For Reference)]

4F2014J029

[F Term (For Reference)]

4F201 AA24 AC01 AR06 BA 02 BC 01 BC 12 BC 15 BC 19  
BL47 4J029 AA01 AB04 AB07 AE01 KH05 KH08 KJ08

**JP2001247669A**

**2001-9-11**

AE01 KH05 KH08 KJ08 LB05

LB05

**Filing**

【審査請求】

[Request for Examination]

有

\*

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2000-59129(P2000-59129)

Japan Patent Application 2000- 59129 (P2000- 59129)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成12年3月3日(2000. 3. 3)

2000 March 3 days (2000.3.3)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003160

000003160

【氏名又は名称】

[Name]

東洋紡績株式会社

TOYOBO CO. LTD. (DB 69-053-8160)

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

園田 博俊

Sonoda Hirotooshi

【住所又は居所】

[Address]

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \*

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

吉田 孝次

Yoshida Koji

【住所又は居所】

[Address]

山口県岩国市瀬町1番1号 東洋紡績株式会社岩国工場内

Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Nada-machi 1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Iwakuni Works \*

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

藤村 圭二

Fujimura Keiji

【住所又は居所】

[Address]

山口県岩国市瀬町1番1号 東洋紡績株式会社岩国工場内

Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Nada-machi 1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Iwakuni Works \*

**Abstract**

(57)【要約】

【課題】

水処理を経済的に効率良く行なって、成形時での金型汚れを発生させにくく、またさらにはボトルの透明性が良好となるポリエステル樹脂の製造方法を提供する。

【解決手段】

ポリエステルチップ及び処理水を処理槽に供給してポリエステルチップを水処理するポリエステルの製造方法において、処理槽に供給する処理水の温度(T1)が 85 deg C 以上であり、処理槽へ処理水を供給するポンプ内の処理水の温度(T2)が式 1 を満足することを特徴とするポリエステルの製造方法。

$$T1-40 \leq T2 \leq T1-5 \text{ (式 1)}$$

**Claims**

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエステルチップ及び処理水を処理槽に供給してポリエステルチップを水処理するポリエステルの製造方法において、処理槽に供給する処理水の温度(T1)が 85 deg C 以上であり、処理槽へ処理水を供給するポンプ内の処理水の温度(T2)が式 1 を満足することを特徴とするポリエステルの製造方法。

$$T1-40 \leq T2 \leq T1-5 \text{ (式 1)}$$

【請求項 2】

処理槽から排出された処理水の少なくとも一部を処理槽に戻して繰り返し使用することを特徴とする請求項 1 記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 3】

ポリエステルチップを、処理槽に継続的に、または間欠的に供給することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 4】

ポリエステルチップの全量を処理槽に充填し、水処理終了後ポリエステルチップの全量を抜き出すことを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載のポリエステルの製造方法。

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Doing water treatment efficiently in economical , generating mold fouling when forming, it is difficult, in addition furthermore it offers manufacturing method of polyester resin where transparency of bottle becomes satisfactory.

[Means to Solve the Problems]

Supplying polyester chip and treated water to treatment tank , temperature (T1 ) of the treated water which it supplies to treatment tank in manufacturing method of polyester which water treatment it does polyester chip , being 85 deg C or greater , temperature (T2 ) of treated water inside pump which supplies treated water satisfies Formula 1 to the treatment tank manufacturing method . of polyester which is made feature

$$T1-40 \leq T2 \leq T1-5 \text{ (Formula 1)}$$

[Claim(s)]

[Claim 1]

Supplying polyester chip and treated water to treatment tank , temperature (T1 ) of the treated water which it supplies to treatment tank in manufacturing method of polyester which water treatment it does polyester chip , being 85 deg C or greater , temperature (T2 ) of treated water inside pump which supplies treated water satisfies Formula 1 to the treatment tank manufacturing method . of polyester which is made feature

$$T1-40 \leq T2 \leq T1-5 \text{ (Formula 1)}$$

[Claim 2]

treated water which is discharged from treatment tank resetting part to the treatment tank at least, manufacturing method . of polyester which is stated in Claim 1 which repetitive use it does and makes feature

[Claim 3]

polyester chip , or intermittently it supplies to continual , to treatment tank the manufacturing method . of polyester which is stated in Claim 1 or 2 which is made feature

[Claim 4]

manufacturing method . of polyester which is stated in Claim 1 , 2 or 3 where total amount of polyester chip it is filled in treatment tank , after water treatment ending extracts the total amount of polyester chip and makes feature

## 【請求項 5】

処理槽からの処理水の排出と、排出した処理水の処理槽への戻りが継続的、または間欠的であることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれかに記載のポリエステル製の製造方法。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、ボトルをはじめとして、フィルム、シート成形用などに用いられるポリエステルの製造方法に関し、さらに詳しくは、成形時に金型汚れが発生しにくく、成形品の結晶化コントロール性に優れたポリエステルの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類およびその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

## 【0003】

これらのうちでポリエステルは機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリアー性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器の素材として最適である。

## 【0004】

このようなポリエステルは射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形した後ボトルの胴部を熱処理(ヒートセット)して中空成形容器に成形され、さらには必要に応じてボトルの口栓部を熱処理(口栓部結晶化)させるのが一般的である。

## 【0005】

ところが、従来のポリエステルには、環状三量体などのオリゴマー類が含まれており、このオリゴマー類が金型内面や金型のガスの排気口、排気管に付着することによる金型汚れが発生しやすいかった。

## 【0006】

このような金型汚れは、得られるボトルの表面

## [Claim 5]

Return to treatment tank of treated water which it discharges and discharges and of treated water from treatment tank are continual , or intermittent and manufacturing method . of polyester which is stated in any of Claim 1 to 4 which is made feature

## [Description of the Invention]

## [0001]

## [Technological Field of Invention]

As for this invention, it regards manufacturing method of polyester which is used for one for film , sheet molding etc with bottle as beginning, it regards the manufacturing method of polyester which furthermore as for details, mold fouling is difficult to occur when forming, in crystallization control characteristic of molded article is superior.

## [0002]

## [Prior Art]

As material of flavoring , oil , beverage , cosmetics , detergent or other vessel , various resin is adopted according to types and its use objective of fullness contents .

## [0003]

Because among these polyester is superior in mechanical strength , heat resistance , transparency and gas barrier property , it is a optimum as material of vessel for especially juice , chilled beverage , carbonated beverage or other beverage filling .

## [0004]

As for polyester a this way supplying to injection molding machine or other molding machine , preform for the hollow molded article it forms, inserts this preform in mold of specified geometry and the drawing blow molding after doing, shaft of bottle thermal processing (heat set ) , it forms in hollow molding vessel , furthermore mouth part of according to need bottle thermal processing it is general (mouth part crystallization ) .

## [0005]

However, cyclic trimer or other oligomers was included by conventional polyester , mold fouling was easy to occur by fact that this oligomers deposits in exhaust port , exhaust pipe of gas of mold interior surface and mold .

## [0006]

mold fouling a this way becomes surface skin roughening of

肌荒れや白化の原因となる。

もしボトルが白化してしまうと、そのボトルは廃棄しなければならない。

このため金型汚れを頻繁に除去しなければならず、ボトルの生産性が低下してしまうという問題点があった。

[0007]

これらの解決方法として、特開平 10-114819 号公報にはポリエステルを水処理する方法が開示されている。

[0008]

一般的に工業的に水処理する場合は、水処理を効率的に行なうために高い温度で水処理を行うことが多い。

又、工業的に水処理を行なう場合は、処理水を経済的に使用するために処理槽から排出した処理水をポンプで処理槽へ戻して再利用することが多い。

[0009]

しかしながらこの場合、該ポンプには処理槽から排出された高い温度の処理水が供給されるために、該ポンプ内の減圧が生じる部分で処理水が沸騰しこのためポンプが空回り(キャビテーション)を起こして水処理が困難となったり、ポンプが破損することがある。

[0010]

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、従来技術の問題点を解決することにより、水処理の段階におけるポンプのキャビテーションを防止して、水処理を経済的に効率良く行なって、成形時での金型汚れを発生させにくく、またさらにはボトルの透明性の良好なポリエステルを提供することを目的としている。

[0011]

[課題を解決するための手段]

上記目的を達成するため、本発明は、ポリエステルチップを処理槽において水処理するポリエステルの製造方法において、処理槽に供給する処理水の温度(T1)が 85 deg C 以上であり、処理槽へ処理水を供給するポンプ内の処理水の温度(T2)が式 1 を満足することができる。

[0012]

T		40 ≤		2 ≤			5		式 1	)
---	--	------	--	-----	--	--	---	--	-----	---

bottle which is acquired and cause of whitening .

If bottle does whitening , you must abolish bottle .

Because of this mold fouling must be removed in frequent , there was a problem that productivity of bottle decreases.

[0007]

As these solution method , method which water treatment does polyester to Japan Unexamined Patent Publication Hei 10-114819 disclosure is disclosed.

[0008]

When water treatment it does generally in industrially , in order to do the water treatment in efficient water treatment is done with high temperature , is many.

Case water treatment is done in also, industrially , treated water which in order to use treated water for economical is discharged from treatment tank resetting to the treatment tank with pump , it reuses it is many.

[0009]

But in case of this , in said pump was discharged from treatment tank treated water of high temperature where is supplied because, vacuum inside said pump occurs with portion which treated water boiling to do because of this pump happens empty rotation (cavitation ) and water treatment becomes difficult, pump does breakage , is.

[0010]

[Problems to be Solved by the Invention]

As for this invention, there are times when problem of Prior Art is solved, preventing cavitation of pump in step of water treatment , doing water treatment efficiently in economical , generating mold fouling when forming, they are difficult, in addition furthermore satisfactory polyester of transparency of bottle it is offered have made the objective .

[0011]

[Means to Solve the Problems]

In order to achieve above-mentioned objective , as for this invention, the temperature (T1 ) of treated water which is supplied to treatment tank in manufacturing method of polyester which water treatment is done polyester chip in treatment tank , being 85 deg C or greater , temperature (T2 ) of treated water inside pump which supplies the treated water can satisfy Formula 1 to treatment tank .

[0012]

T		40 <=	2 <=			5	Formula 1	)
---	--	-------	------	--	--	---	-----------	---

【0013】

この場合において、処理槽から排出された処理水の少なくとも一部を処理槽に戻して繰り返し使用することができる。

【0014】

この場合において、ポリエステルチップを、処理槽に継続的に、または間欠的に供給することができる。

【0015】

この場合において、ポリエステルチップの全量を処理槽に充填し、水処理終了後ポリエステルチップの全量を抜き出すことができる。

【0016】

この場合において、処理槽からの処理水の排出と、排出した処理水の処理槽への戻りが継続的、または間欠的であることができる。

【0017】

また、この場合において、ポリエステルが、極限粘度 0.55~1.30 デシリットル/グラムの主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであることができる。

【0018】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に用いられるポリエステルは、好ましくは、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから得られる結晶性ポリエステルであり、さらに好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 85 モル%以上含むポリエステルであり、特に好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の 95 モル%以上含むポリエステルである。

【0019】

本発明に用いられるポリエステルの構成する芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

【0020】

【0013】

In case of this putting, treated water which is discharged from the treatment tank resetting part to treatment tank at least, repetitive use it is possible.

【0014】

In case of this putting, polyester chip, or intermittently it can supply to continual, to treatment tank.

【0015】

In case of this putting, total amount of polyester chip it is filled in treatment tank, after water treatment ending extracts total amount of polyester chip it is possible.

【0016】

In case of this putting, return to treatment tank of treated water which it discharges and discharges and of treated water from treatment tank are continual, or intermittent, it is possible.

【0017】

In addition, in case of this putting, polyester, main repeat unit of intrinsic viscosity 0.55~1.30deciliter /gram is polyester which configuration is done from ethylene terephthalate, it is possible.

【0018】

#### 【Embodiment of the Invention】

You explain in detail below, concerning this invention.

As for polyester which is used for this invention, with crystalline polyester which is acquired from aromatic dicarboxylic acid component and glycol component mainly preferably, , furthermore preferably, aromatic dicarboxylic acid unit 85 mole % or more of acid component with polyester which is included, the particularly preferably, aromatic dicarboxylic acid unit 95 mole % or more of acid component is polyester which is included.

【0019】

You can list terephthalic acid, 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid, diphenyl -4, 4'-dicarboxylic acid, diphenoxy ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid and its functional derivative etc configuration is done polyester which is used for this invention as aromatic dicarboxylic acid which.

【0020】

また本発明に用いられるポリエステルを構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。

## 【0021】

前記ポリエステル中に共重合して使用される酸成分としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシシカブロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

## 【0022】

前記ポリエステル中に共重合して使用されるグリコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

## 【0023】

さらに、ポリエステルが実質的に線状である範囲内で多官能化合物、例えばトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等を共重合してもよく、また単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合してもよい。

## 【0024】

本発明に用いられるポリエステルの好ましい一例は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を 85 モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレンテレフタレート単位を 95 モル%以上含む線状ポリエステル、即ち、ポリエチレンテレフタレート(以下 PET と略称)である。

## 【0025】

In addition you can list ethyleneglycol , trimethylene glycol , tetramethylene glycol , cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol etc configuration is done polyester which is used for this invention as glycol component which.

## 【0021】

Copolymerizing in aforementioned polyester , you can list terephthalic acid , 2, 6-naphthalenedicarboxylic acid , isophthalic acid , diphenyl -4, 4'-dicarboxylic acid , diphenoxy ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid and its functional derivative , p-hydroxybenzoic acid , hydroxycaproic acid or other oxyacid and its functional derivative , adipic acid , sebacic acid , succinic acid , glutaric acid , dimer acid or other aliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative , hexahydroterephthalic acid , hexahydroisophthalic acid , cyclohexane dicarboxylic acid or other cycloaliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative etc as acid component which is used.

## 【0022】

Copolymerizing in aforementioned polyester , you can list alkylene oxide adduct or other aromatic glycol , cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol , polyethylene glycol , polybutylene glycol or other polyalkylene glycol etc of ethyleneglycol , diethylene glycol , trimethylene glycol , tetramethylene glycol , neopentyl glycol or other aliphatic glycol , bisphenol A , bisphenol A as glycol component which is used.

## 【0023】

Furthermore, it is possible to copolymerize polyfunctional compound , for example trimellitic acid , trimesic acid , pyromellitic acid , tri carbaryl acid , glycerine , pentaerythritol , trimethylolpropane etc inside the range where polyester is linear state substantially, in addition to copolymerize monofunctional compound , for example benzoic acid , naphthoic acid etc is possible.

## 【0024】

As for one example where polyester being used for this invention is desirable, main repeat unit with polyester which configuration is done, furthermore with linear polyester which preferably ethylene terephthalate unit 85 mole % or more is included, as for especially being desirable, is linear polyester , namely polyethylene terephthalate (Below PET and abbreviation) which the ethylene terephthalate unit 95 mole % or more is included from ethylene terephthalate .

## 【0025】

また本発明に用いられるポリエステルは、好ましい他の一例は、主たる繰返し単位がエチレン-2, 6-ナフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2, 6-ナフタレート単位を 85 モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2, 6-ナフタレート単位を 95 モル%以上含む線状ポリエステル、即ち、ポリエチレンナフタレートである。

[0026]

上記のポリエステルは、従来公知の製造方法によって製造することが出来る。

即ち、PET の場合には、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

更に極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含量等を低下させる為に固相重合を行ってもよい。

[0027]

前記熔融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いしまた連続式反応装置で行っても良い。

これらいずれの方式においても、熔融重縮合反応は 1 段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。

固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。

熔融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

[0028]

直接エステル化法による場合は、重縮合触媒として Ge、Sb、Ti の化合物が用いられるが、特に Ge 化合物が好都合である。

[0029]

Ge 化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末またはエチレングリコールのスラリー、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液またはこれに

In addition as for other one example where polyester which is used for this invention is desirable, main repeat unit with polyester which configuration is done, furthermore with linear polyester which preferably ethylene -2, 6 -naphthalate unit 85 mole % or more is included, as for especially being desirable, is linear polyester, namely the polyethylene naphthalate which ethylene -2, 6 -naphthalate unit 95 mole % or more are included from ethylene -2, 6 -naphthalate.

[0026]

Produces above-mentioned polyester, is possible with manufacturing method of prior public knowledge.

Namely, in case of PET, other copolymer component reacting directly with terephthalic acid and ethyleneglycol, and necessity to remove water and other copolymer component reacting esterification after doing, with direct esterification, or dimethyl terephthalate and the ethyleneglycol and necessity to do condensation polymerization under vacuum to remove the methyl alcohol, after ester exchange, It is produced by transesterification method which does condensation polymerization under vacuum.

Furthermore increasing intrinsic viscosity, acetaldehyde content etc it is possible to do solid phase polymerization in order to decrease.

[0027]

Stripe which it is good doing with batch equipment it is with continuous reaction device it is good doing aforementioned melt condensation polymerization reaction.

And it is good regarding these whichever system doing melt condensation polymerization reaction with single step and, in addition dividing into multiple steps, it is good doing.

Similarity to melt condensation polymerization reaction, it does solid phase polymerization reaction, with batch equipment or continuous equipment, it is possible.

melt condensation polymerization and solid phase polymerization are good doing with continuation and, dividing, it is possible to do.

[0028]

With direct esterification when, it can use compound of Ge, Sb, Ti, as condensation catalyst, but especially Ge compound is conducive.

[0029]

As Ge compound, slurry, crystalline germanium dioxide of irregular germanium dioxide, crystalline germanium dioxide powder or ethyleneglycol solution which the thermal decomposition is done or solution etc which ethyleneglycol



エチレングリコールを添加加熱処理した溶液等が使用されるが、特に本発明で用いるポリエステルを得るには二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、またはこれにエチレングリコールを添加加熱した溶液を使用するのが好ましい。

これらの重縮合触媒はエステル化工程中に添加することができる。

Ge 化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル樹脂中の Ge 残存量として 10~150ppm、好ましくは 13~100ppm、更に好ましくは 15~70ppm である。

#### [0030]

Ti 化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネート及びそれらの部分加水分解物、蔞酸チタニル、蔞酸チタニルアンモニウム、蔞酸チタニルナトリウム、蔞酸チタニルカリウム、蔞酸チタニルカルシウム、蔞酸チタニルストロンチウム等の蔞酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。

Ti 化合物は、生成ポリマー中の Ti 残存量として 0.1~10ppm の範囲になるように添加する。

#### [0031]

Sb 化合物としては、三酸化アンチモン、酸化アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。

Sb 化合物は、生成ポリマー中の Sb 残存量として 50~250ppm の範囲になるように添加する。

#### [0032]

また、安定剤として、蔞酸、ポリ蔞酸やトリメチルフォスフェート等の蔞酸エステル類等を使用するのが好ましい。

これらの安定剤はテレフタル酸とエチレングリコールのスラリー調合槽からエステル化反応工程中に添加することができる。

P 化合物は、生成ポリマー中の P 残存量として 5~100ppm の範囲になるように添加する。

#### [0033]

また、ポリエステルに共重合されたジエチレングリコール含量を制御するためにエステル化工程中に塩基性化合物、たとえば、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン等の第 3 級アミン、水酸化テ

trabutylamine is used for water in this, but to obtain polyester which is used with especially this invention, germanium dioxide in water solution, which thermal decomposition is done or it is desirable in this to use solution which it adds heats ethyleneglycol.

It can add these condensation catalyst in esterification step.

When Ge compound is used, amount used 10 - 150 ppm, preferably 13~100ppm, furthermore is the preferably 15~70ppm as Ge residual amount in polyester resin.

#### [0030]

As Ti compound, you can list tetraethyl titanate, tetraisopropyl titanate, tetra-n-propyl titanate, tetra-n-butyl titanate or other tetraalkyl titanate and those partial hydrolysis product, oxalic acid titanyl, oxalic acid titanyl ammonium, oxalic acid titanyl sodium, oxalic acid titanyl potassium, oxalic acid titanyl calcium, oxalic acid titanyl strontium or other oxalic acid titanyl compound, titanium trimellitate, titanium sulfate, titanium chloride etc.

In order to become range of 0.1 - 10 ppm as Ti residual amount in produced polymer, it adds Ti compound.

#### [0031]

As Sb compound, you can list antimony trioxide, antimony oxide, antimony tartrate, potassium antimony tartrate, antimony oxychloride, antimony glycolate, antimony pentoxide, triphenyl antimony etc.

In order to become range of 50 - 250 ppm as Sb residual amount in produced polymer, it adds Sb compound.

#### [0032]

In addition, it is desirable to use phosphoric acid, poly phosphoric acid and trimethyl phosphate or other phosphate ester etc as the stabilizer.

From slurry blending tank of terephthalic acid and ethyleneglycol it can add these stabilizer in esterification reaction step.

In order to become range of 5 - 100 ppm as P residual amount in produced polymer, it adds P compound.

#### [0033]

In addition, basic compound, for example triethylamine, tri-n-butylamine or other tertiary amine, tetraethyl ammonium hydroxide or other quaternary ammonium salt etc is added to esterification step in order to control diethylene glycol content

ラエチルアンモニウム等の第 4 級アンモニウム塩等を加えることが出来る。

【0034】

本発明に用いられるポリエステル、特に、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は 0.50~1.30 デシリットル/グラム、好ましくは 0.55~1.20 デシリットル/グラム、さらに好ましくは 0.60~0.90 デシリットル/グラムの範囲である。

極限粘度が 0.50 デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。

また、1.30 デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0035】

また本発明に用いられるポリエステル、特に、主たる繰返し単位がエチレン-2, 6-ナタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は 0.40~1.00 デシリットル/グラム、好ましくは 0.42~0.95 デシリットル/グラム、さらに好ましくは 0.45~0.90 デシリットル/グラムの範囲である。

極限粘度が 0.40 デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。

また、1.00 デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0036】

ポリエステルのチップの形状は、シリンダー型、角型、または扁平な板状等の何れでもよく、その大きさは、縦、横、高さがそれぞれ通常 1.6~3.5mm、好ましくは 1.8~3.5mm の範囲である。

例えばシリンダー型の場合は、長さは 1.8~3.5mm、径は 1.8~3.5mm 程度であるのが実用的である。

またチップの重量は 15~30mg/個の範囲が実用的である。

【0037】

また、本発明に用いられるポリエステルのアセトアルデヒド含量は 10ppm 以下、好ましくは 8ppm

which is copolymerized in polyester it is possible .

【0034】

polyester , which is used for this invention especially, main repeat unit as for intrinsic viscosity of polyester which configuration is done 0.50 - 1.30 deciliter /gram , preferably 0.55~1.20deciliter /gram , furthermore is range of preferably 0.60~0.90deciliter /gram from ethylene terephthalate .

intrinsic viscosity under 0.50 deciliter /gram , molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.30 deciliter /gram , resin temperature becoming high when melting, with such as molding machine thermal decomposition becomes extreme, free low molecular weight compound which exerts influence on fragrance retention increases, or other problem which molded article colors to yellow happens.

【0035】

In addition polyester , which is used for this invention especially, main repeat unit as for intrinsic viscosity of polyester which configuration is done 0.40 -1.00 deciliter /gram , preferably 0.42~0.95deciliter /gram , furthermore is range of preferably 0.45~0.90deciliter /gram from ethylene -2, 6 - [natareeto ] .

intrinsic viscosity under 0.40 deciliter /gram , molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.00 deciliter /gram , resin temperature becoming high when melting, with such as molding machine thermal decomposition becomes extreme, free low molecular weight compound which exerts influence on fragrance retention increases, or other problem which molded article colors to yellow happens.

【0036】

geometry of chip of polyester , cylinder type, is good rectangular type , or flat platelet or other whichever, as for size , machine direction and transverse direction , height is range of each one usually 1.6 - 3.5 mm , preferably 1.8~3.5mm .

In case of for example cylinder type, as for length as for 1.8 - 3.5 mm , diameters fact that they are 1.8 - 3.5 mm extent is practical .

In addition weight of chip 15 - 30 mg / range is practical .

【0037】

In addition, as for acetaldehyde content of polyester which is used for this invention 10 ppm or less , preferably 8ppm or

以下、更に好ましくは 5ppm 以下、ホルムアルデヒド含量は 7ppm 以下、好ましくは 6ppm 以下、更に好ましくは 4ppm 以下である。

本発明で用いるポリエステルのアセトアルデヒド含有量を 10ppm 以下、またホルムアルデヒド含有量を 7ppm 以下にする方法は特に限定されるものではないが、例えば低分子量のポリエステルの減圧下または不活性ガス雰囲気下において 170-230 deg C の温度で固相重合する方法を挙げることが出来る。

【0038】

また、本発明に用いられるポリエステルに共重合ジエチレングリコール量は該ポリエステルの構成するグリコール成分の 1.0-5.0 モル%、好ましくは 1.3-4.5 モル%、更に好ましくは 1.5-4.0 モル%である。

ジエチレングリコール量が 5.0 モル%を超える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含量やホルムアルデヒド含量の増加量が大きくなり好ましくない。

またジエチレングリコール含量が 1.0 モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

【0039】

また、本発明に用いられるポリエステルの環状 3 量体の含有量は 0.50 重量%以下、好ましくは 0.45 重量%以下、さらに好ましくは 0.40 重量%以下である。

本発明のポリエステルから耐熱性の中空成形体等を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状 3 量体の含有量が 0.50 重量%以上含有する場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

【0040】

ポリエステルは、環状三量体などのオリゴマー類が成形時に金型内面や金型のガスの排気口、排気管等に付着することによる金型汚れ等を防止するために、前記の固相重合の後に水との接触処理を行なう。

水との接触処理の方法としては、水中に浸ける方法が挙げられる。

【0041】

ポリエステルのチップを工業的に水処理する場合、塔型の処理槽に継続、あるいは断続的にポ

less, furthermore as for preferably 5ppm or less, formaldehyde content 7 ppm or less, preferably 6ppm or less, furthermore it is a preferably 4ppm or less.

acetaldehyde content of polyester which is used with this invention 10 ppm or less, and the method which designates formaldehyde content as 7 ppm or less are not something which especially is limited. method which solid phase polymerization is done can be listed with temperature of 170-230 deg C polyester of for example low molecular weight in under vacuum or under the inert gas atmosphere.

【0038】

In addition, copolymerization diethylene total glycol amount 1.0 - 5.0 mole %, preferably 1.3-4.5mole %, of glycol component which said polyester configuration is done furthermore is preferably 1.5-4.0mole % in the polyester which is used for this invention.

When diethylene total glycol amount exceeds 5.0 mole %, thermal stability becomes bad, molecular weight decrease becomes large at time of molding, in addition increased weight of the acetaldehyde content and formaldehyde content becomes with large and is not desirable.

In addition when diethylene glycol content is under 1.0 mole %, transparency of molded article which is acquired becomes bad.

【0039】

In addition, content of cyclic trimer of polyester which is used for the this invention 0.50 weight % or less, preferably 0.45weight % or less, furthermore is preferably 0.40weight % or less.

When hollow molded article etc of heat resistance it forms from polyester of this invention, thermal processing is done inside heating mold, but when content of cyclic trimer 0.50 weight % or more it contains, oligomer deposit to heating mold surface increases suddenly, hollow molded article or other transparency which is acquired deteriorates very.

【0040】

polyester, in order to prevent mold fouling etc by fact that the cyclic trimer or other oligomers when forming deposits in mold interior surface and exhaust port, exhaust pipe etc of the gas of mold, does contact process of water after theaforementioned solid phase polymerization.

As method of contact process of water, dampen \* \* you can listto underwater method.

【0041】

When water treatment it does chip of polyester in industrially, in the treatment tank of column type it accepts

リエステルのチップを上部より受け入れ、並流又は向流で水を連続供給して水処理させることができる。

【0042】

しかし、ポリエステルのチップを工業的に水処理する場合、処理槽から排出した処理水のすべて、あるいは殆どを工業排水としてしまうと、新しい水が多量に入用であるばかりでなく、排水量増大による環境への影響が懸念される。

即ち、処理槽から排出した処理水を、水処理槽へ戻して再利用することにより、必要な水量を低減し、また排水量増大による環境への影響を低減することが出来る。

処理槽から排出した処理水の 80%以上を水処理槽に戻して再利用することが好ましく、さらに好ましくは 90%以上、より好ましくは 95%以上である。

【0043】

ポリエステルのチップを工業的に水処理する場合、効率的に水処理を行なう為に処理槽の温度を高くて処理時間を短くするのが好ましい。

【0044】

しかし、この場合、処理槽から排出された処理水を処理槽へ戻す時に、処理水を処理槽に送るポンプ内で処理水が突沸してポンプの空回りが起こって(キャビテーション)、処理水を処理槽に送り難くなり、水処理が困難になったり、ポンプが破損することがしばしば起こった。

【0045】

また、処理槽から排出した処理水を水処理層に戻さない場合でも、排出した処理水の保持している熱を利用して新しい処理水と熱交換させることで、経済的に処理水を加熱することができるが、この場合も処理水を処理槽に供給するポンプのキャビテーションが起こって、処理水を水処理槽に送りにくくなり、水処理が困難となる場合があった。

【0046】

これらの場合、処理槽の処理水の温度をポンプのキャビテーションが起こらない温度に下げても水処理を行なう必要があり、このようにして得られたポリエステルでは成形時の金型汚れ防止

chip of polyester to continuation or discontinuous from upper part, continuous feed does water with laminar flow and or countercurrent water treatment is possible.

【0042】

But, when water treatment it does chip of polyester in industrially, when treated water which is discharged from treatment tank entirely, or majority is designated as industry wastewater, new water in large amount not only it is necessary, influence to environment feels concern with waste water increase.

Namely, resetting treated water which is discharged from treatment tank, to the water treatment tank, it decreases necessary water amount by reusing, in addition it decreases influence to environment is possible with the waste water increase.

Resetting 80% or more of treated water which is discharged from treatment tank to water treatment tank, it reuses to be desirable, furthermore it is preferably 90% or more, more preferably 95% or more.

【0043】

When water treatment it does chip of polyester in industrially, making the temperature of treatment tank high in order to do water treatment in efficient, it is desirable to make process time short.

【0044】

But, in case of this, when resetting treated water which is discharged from treatment tank to treatment tank, treated water bumping doing inside pump which sends treated water to treatment tank empty rotation of the pump happening, (cavitation), it becomes difficult to send treated water to the treatment tank, water treatment becomes difficult, pump does breakage, often it happened.

【0045】

In addition, by fact that new treated water and heat exchange it does, the treated water can be heated to economical even with when treated water which is discharged from treatment tank is not reset to water treatment layer making use of heat which treated water which is discharged has kept, but in case of this cavitation of pump which supplies treated water to treatment tank happening, It becomes difficult to send treated water to water treatment tank, there were times when water treatment becomes difficult.

【0046】

In these cases, lowering temperature of treated water of treatment tank to the temperature where cavitation of pump does not happen, it is necessary to do water treatment, with polyester which it acquires this way effect of mold fouling

の効果が小さくなり、中空容器の透明性の悪い成形体しか得られない場合があった。

また、水処理の効果を上げるためには長時間の水処理が必要となり、生産効率の良い水処理が困難であった。

このような問題を解決するために種々検討した結果、本発明に到達した。

【0047】

本発明は、処理槽に供給する処理水の温度(T1)が 85 deg C 以上であり、該ポンプ内の処理水の温度(T2)が式 1 を満足するように水処理する方法である。

【0048】

T		40 ≤	2 ≤		5	式 1	)
T		40 ≤	2 ≤		5	Formula 1	)

水導入口での処理水の温度)

※T2:ポンプ内あるいはポンプ入り口の処理水の温度

【0049】

該ポンプ内の処理水の温度は好ましくは

$$T1 - 30 \leq T2 \leq T1 - 8$$

更に好ましくは

$$T1 - 20 \leq T2 \leq T1 - 10$$

である。

【0050】

以下に処理槽に供給する処理水の温度(T1)が 85 deg C 以上であり、ポンプ内の処理水の温度(T2)を式 1 にしてポンプのキャビテーションを防ぐ方法を例示するが、本発明はこれに限定するものではない。

【0051】

該ポンプ内の処理水の温度(T2)を式 1 にして該ポンプのキャビテーションを防ぐ方法としては、処理槽から排出した処理水を処理槽に戻して再使用する場合は、ポリエステルチップに付着した処理水や蒸発した処理水等のリサイクルされなかった処理水量を補うための新しい処理水の供給口を処理槽の排出口と該ポンプとの間に設ける。

prevention when forming becomes small, only molded article where the transparency of hollow vessel is bad there were times when it cannot acquire.

In addition, in order to increase effect of water treatment, water treatment of lengthy becomes necessary, water treatment where productivity is good was difficult.

In order to solve problem a this way various it arrived in result and this invention which were examined.

【0047】

As for this invention, temperature (T1) of treated water which is supplied to the treatment tank being 85 deg C or greater, in order for temperature (T2) of treated water inside said pump to satisfy Formula 1, is method which water treatment is done.

【0048】

temperature) of treated water with water inlet

Inside \*T2: pump or temperature of treated water of pump inlet

【0049】

As for temperature of treated water inside said pump preferably

$$T1 - 30 \leq T2 \leq T1 - 8$$

Furthermore preferably

$$T1 - 20 \leq T2 \leq T1 - 10$$

So it is.

【0050】

temperature (T1) of treated water which is supplied to treatment tank below being 85 deg C or greater, is illustrated does method which prevents cavitation of pump with temperature (T2) of treated water inside pump as the Formula 1, but this invention is not something which is limited in this.

【0051】

Resetting treated water which is discharged from treatment tank as method which prevents cavitation of said pump with temperature (T2) of treated water inside said pump as Formula 1, to treatment tank, when it reuses, treated water which deposits in polyester chip and treated water or other recycle which evaporates in order to supply treated water quantity which is not done supply port of new treated water is provided in exit aperture of treatment tank and between the

設ける。

即ち、非加熱の新しい処理水により処理水の温度を低下させることができ、該ポンプのキャビテーションを防ぐことができる。

【0052】

また、処理槽から排出された処理水中のファインを除去する装置を処理槽の排出口と該ポンプとの間に設ける。

即ち、ファインを除去する装置やそこでの処理水が外気に触れる面積が大きい場合は処理水の温度を低下させることができ、該ポンプのキャビテーションを防ぐことができる。

【0053】

また、該ポンプの設置位置を水処理層の底部とほぼ同じ高さかあるいはこれよりも低い位置に設置する。

即ち、該ポンプ内での水圧を高くすることにより処理水の沸点を高くすることができ、該ポンプのキャビテーションを防ぐことができる。

これらの方法を単独、または適宜組み合わせることにより、式 1 を満足させながら水処理を行うことができる。

【0054】

尚、処理槽から排出した処理水を水処理層に戻さない場合は、排出した処理水の保持している熱を利用して新しい処理水と熱交換させる時に、新しい処理水の温度を式 1 の温度とする。

【0055】

これらの方法によって該ポンプ内の処理水の温度は低下しているため、処理水の加熱器を該ポンプと処理槽の供給口の間に設置して、処理槽に供給する処理水の温度をコントロールする。

【0056】

水処理において処理槽から排出される処理水には、処理槽にポリエステルチップを受け入れる段階で既にポリエステルのチップに付着しているファインや、水処理時にポリエステルのチップ同士あるいは処理槽壁との摩擦で発生するポリエステルのファインが含まれている。

そのため処理槽から排出した処理水が再び処理槽に返されるまでの工程で少なくとも 1ヶ所にファインを除去する装置を設置する。

said pump .

Namely, temperature of treated water it decreases with treated water where the no heating is new it to be possible, cavitation of said pump is prevented, it is possible .

[0052]

In addition, device which removes fine in treated water which is discharged from treatment tank is provided in exit aperture of treatment tank and between said pump .

Namely, when surface area which device and treated water over there which remove fine touch to external air is large, temperature of treated water it decreases it to be possible, cavitation of said pump is prevented, it is possible .

[0053]

In addition, it installs in low location seated position of said pump almost same height as base of water treatment layer or in comparison with this.

Namely, boiling point of treated water is made high, by making water pressure inside said pump high it is possible , prevents cavitation of said pump it is possible .

While alone , or as needed combining these method and trying and satisfying Formula 1 by adjusting, it does water treatment , it is possible.

[0054]

Furthermore when treated water which is discharged from treatment tank is not reset to water treatment layer, when new treated water and heat exchange doing making use of heat which treated water which is discharged has kept, temperature of new treated water is designated as temperature of Formula 1 .

[0055]

temperature of treated water inside said pump because it has decreased, installing heater of treated water between supply port of said pump and treatment tank , controls temperature of treated water which it supplies to the treatment tank with these method .

[0056]

chip of polyester or fine of polyester which occurs in friction with treatment tank wall is included in treated water which is discharged from treatment tank in water treatment , at time of fine and water treatment which with step which accepts chip of polyester to treatment tank have already deposited in chip of polyester .

Because of that until treated water which is discharged from treatment tank is returned to treatment tank again, device which with step at least removes fine 1 places or more is installed

ファインを除去する装置としてはフィルター濾過装置、膜濾過装置、沈殿槽、遠心分離器、泡沫同伴処理機等が挙げられる。

例えばフィルター濾過装置であれば、方式としてベルトフィルター方式、バグフィルター方式、カートリッジフィルター方式、遠心濾過方式等の濾過装置が挙げられる。

中でも連続的に行うにはベルトフィルター方式、遠心濾過方式、バグフィルター方式の濾過装置が適している。

またベルトフィルター方式の濾過装置であれば濾材としては、紙、金属、布等が挙げられる。

またファインの除去と処理水の流れを効率良く行なうため、フィルターの目のサイズは 5~100  $\mu$  m、好ましくは 10~70  $\mu$  m、さらに好ましくは 15~40  $\mu$  m がよい。

【0057】

水処理したポリエステルチップは振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、乾燥工程へ移送する。

当然のことながら水切り装置でポリエステルチップと分離された水は前記のファイン除去の装置へ送られ、再度水処理に用いることができる。

【0058】

ポリエステルチップの乾燥は通常用いられるポリエステルチップの乾燥処理を用いることができる。

連続的に乾燥する方法としては上部よりポリエステルチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。

乾燥ガス量を減らし、効率的に乾燥する方法としては回転ディスク型加熱方式の連続乾燥機が選ばれ、少量の乾燥ガスを通気しながら、回転ディスクや外部ジャケットに加熱蒸気、加熱媒体などを供給した粒状ポリエステルチップを間接的に乾燥することができる。

【0059】

バッチ方式で乾燥する乾燥機としてはダブルコーン型回転乾燥機が用いられ、真空下であるいは真空下少量の乾燥ガスを通気しながら乾燥することができる。

あるいは大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾

installed.

You can list filtration device , membrane filtration device , precipitation tank , centrifuge , foam associated processor etc as device which removes fine .

If it is a for example filtration device , you can list belt filter system , bag filter system , cartridge filter system , centrifugal filtration system or other filtration apparatus as system .

Even among them to do in continuous , filtration apparatus of belt filter system , centrifugal filtration system , bag filter system issuitable.

In addition if it is a filtration apparatus of belt filter system , you can list paper , metal , fabric etc as filter material .

In addition in order to flow removal of fine and treated water efficiently , size of eye of filter 5 - 100;mu m , preferably 10~70;mu m , furthermore preferably 15~40;mu m is good.

【0057】

dewatering it does polyester chip which water treatment is done with vibrating sieve , Simon cutter or other water cutting apparatus , transports to drying process .

obvious thing water which polyester chip is separated is sent to the device of aforementioned fine removal with water cutting apparatus , can use for the water treatment for second time.

【0058】

As for drying polyester chip drying of polyester chip which usually , is used can be used.

polyester chip is supplied from upper part as method which is dried in continuous , gas permeation is done gas permeation dryer of hopper type which is usually used dry gas from bottom .

To decrease dry gas amount , continuous dryer of rotating disk type heating system being chosen while as method which is dried in efficient , gas permeation doing dry gas of trace , it can dry granular polyester chip which supplies rotating disk and heated vapor , heated medium etc to outside jacket in indirect .

【0059】

It can use double cone rotating dryer as dryer which is dried with batch system , while or gas permeation doing dry gas of trace under vacuum under the vacuum , it can dry.

Or while gas permeation doing dry gas under atmospheric

燥してもよい。

【0060】

乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステル加水分解や熱酸分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

【0061】

【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定させるものではない。

なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0062】

(1)ポリエステルの極限粘度(IV)

1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3 重量比)混合溶媒中 30 deg C での溶液粘度から求めた。

【0063】

(2)密度

硝酸カルシウム/水混合溶液の密度勾配管で 30 deg C で測定した。

【0064】

(3)ポリエステルの環状 3 量体の含量

試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加えて希釈する。

これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。

濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法よりエチレンテレフタレート単位から構成される環状 3 量体を定量した。

【0065】

(4)ポリエステルの熔融時の環状 3 量体増加量 ( $\Delta CT$ )

乾燥したポリエステルチップ 3g をガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で 290 deg C のオイルバスに 60 分浸漬させ熔融させる。

熔融時の環状 3 量体増加量は、次式により求める。

pressure, it is possible today.

【0060】

It does not become inconvenient even with atmospheric air as dry gas. dry nitrogen, dry air is desirable from point which prevents molecular weight decrease with hydrolysis and thermooxidative decomposition of polyester.

【0061】

[Working Example(s)]

Below this invention is explained concretely with Working Example, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

Furthermore, measurement method of main property value in this specification is explained below.

【0062】

intrinsic viscosity of (1) polyester (IV)

1, 1, 2 and 2 -tetrachloroethane /phenol it sought from solution viscosity with 30 deg C in (2: 3 weight ratio) mixed solvent.

【0063】

(2) density

With density gradient tube of nitric acid calcium / water mixed solution it measured with 30 deg C.

【0064】

content of cyclic trimer of (3) polyester

It melts specimen in hexafluoroisopropanol /chloroform mixed solution, it dilutes furthermore including the chloroform.

polymer after precipitating, is filtered in this including the methanol.

evaporating and drying to solid it did filtrate, made constant volume with dimethyl formamide, from liquid chromatography method quantification it did cyclic trimer which configuration is done from ethylene terephthalate unit.

【0065】

cyclic trimer increased weight when melting (4) polyester (\*CT)

You insert polyester chip 3g which it dries in glass test tube, under nitrogen atmosphere 60minutes soak in oil bath of 290 deg C and melt.

It seeks cyclic trimer increased weight when melting, with next formula.



[0066]

溶融時の環状 3 量体増加量(重量%)=[溶融後の環状 3 量体含有量(重量%)-溶融前の環状 3 量体含有量(重量%)]

[0067]

(6)ヘイズ(霞度%)

中空成形容器の胴部(肉厚約 0.4mm)より試料を切り取り、東洋製作所製ヘイズメーターで測定する。

[0068]

(二軸延伸成形容器による評価)なお、ポリエステル樹脂組成物を脱湿空気を用いた乾燥機で乾燥し、各機製作所製 M-100 射出成型機により樹脂温度 290 deg C でプリフォームを成形した。

このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コーポラスト社製 LB-01 延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約 155 deg C に設定した金型内で 10 秒間熱固定し、500cc の中空成形容器を得た。

同様の条件で連続的に延伸ブロー成形し、目視で判断して容器の透明性が損なわれるまでの成形回数を金型汚れを評価した。

また、ヘイズ測定用試料としては、5000 回連続成形後の容器の胴部を供した。

[0070]

(実施例 1)

予め反応物を含有している第 1 エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチルグリコールとのスラリーを連続的に供給し、攪拌下、約 250 deg C、0.5kg/cm<sup>2</sup>G で平均滞留時間 3 時間反応を行った。

また、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解し、これにエチレングリコールを添加加熱処理した触媒溶液、および磷酸のエチレングリコール溶液を別々にこの第 1 エステル化反応器に連続的に供給した。

この反応物を第 2 エステル化反応器に送付し、攪拌下、約 260 deg C、0.05kg/cm<sup>2</sup>G で所定の反応度まで反応を行った。

このエステル化反応生成物を連続的に第 1 重合反応器に送り、攪拌下、約 265 deg C、25torr

[0066]

cyclic trimer increased weight when melting (weight %) = [cyclic trimer content after melting (weight %) - cyclic trimer content before melting (weight %)]

[0067]

(6) haze (haze %)

shaft of hollow molding vessel (thickness approximately 0.4 mm) from it cuts off specimen, measures with Toyo Seisakusho make haze meter.

[0068]

Furthermore (With biaxial stretching molded container evaluation), it dried polyester resin composition with dryer which uses the dehumidified air, preform it formed with resin temperature 290 deg C with each machine factory make M-100 injection molding machine.

mouth part of this preform biaxial stretching blow molding it did with mouth part crystallization device of homemade after thermal crystallization, making use of Krupp Corpoplast Maschinenbau GmbH (DB 31-679-2027) supplied LB-01 drawing blowing molding machine, 10 second heat-set it did inside mold which continuously is set to approximately 155 deg C acquired hollow molding vessel of 500 cc.

Until with similar condition drawing blow molding it does in continuous, judges with visual and transparency of vessel is impaired, mold fouling the evaluation was done with number of moldings.

In addition, shaft of vessel of 5000 time continuous molding later was offered as specimen for haze measurement.

[0070]

(Working Example 1)

Beforehand, in 1 st esterification reactor which contains reaction product, it supplied slurry of high purity terephthalic acid and ethyl glycol to continuous, under agitating, reacted average residence time 3 hours with approximately 250 deg C, 0.5kg/cm<sup>2</sup>G.

In addition, crystalline germanium dioxide thermal decomposition was done in water, in this the ethyleneglycol solution of catalyst solution, and phosphoric acid which ethyleneglycol addition heat treatment are done was supplied to continuous separately in this 1st esterification reactor.

It sent this reaction product to 2 nd esterification reactor, under agitating, with approximately 260 deg C, 0.05kg/cm<sup>2</sup>G reacted to predetermined degree of reaction.

You sent this esterification reaction product to 1 st polymerization reactor in continuous, under agitating,

で1時間、次いで第2重合反応器で撹拌下、約265 deg C、3torrで1時間、さらに第3重合反応器で撹拌下、約275 deg C、0.5~1torrで1時間重合させた。

得られたPET樹脂のIVは0.53 デシリットル/グラム、DEG 含量は2.7 モル%であった。

【0071】

この樹脂をひきつづき窒素雰囲気下、約155 deg Cで結晶化し、さらに窒素雰囲気下で約200 deg Cに予熱後、連続固相重合反応器に送り窒素雰囲気下で約205 deg Cで固相重合した。

固相重合後篩分工程およびファイン除去工程で連続的に処理しファインを除去した。

【0072】

得られたPET樹脂の極限粘度は0.74 デシリットル/グラム、環状3量体の含量は0.30 重量%、密度は1.400g/cm<sup>3</sup>であった。

【0073】

PET樹脂チップの水処理には、図1に示す装置を用い、処理槽上部の原料チップ供給口(1)、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー排出口(2)、処理槽下部のポリエステルチップと処理水の混合物の排出口(3)、このオーバーフロー排出口から排出された処理水と、処理槽下部の排出口から排出され水切り装置(4)を経由した処理水が、濾材が紙製の30μmの連続式フィルターである微粉除去装置(5)、新しいイオン交換水の取り入れ口(8)、ポンプ(11)、処理水の加熱器(12)の順に經由して処理槽に供給する配管(6)、これらの処理水の供給口(7)を備えた内容量約320リットルの塔型の処理槽を使用した。

【0074】

イオン交換装置(10)、ポンプ(11)を経由させ加熱器(12)で95 deg Cにコントロールした新しい処理水を、処理水の供給口(7)から水処理層に供給した。

そして、水処理槽内の水位がオーバーフロー排出口(2)に達した以降、処理槽から排出された処理水を、微粉除去装置(5)、ポンプ(11)、加熱器(12)を経由させて再び水処理層への戻しを開始

with approximately 265 deg C, 25torr 1 hour, with 2 nd polymerization reactor under agitating, with approximately 265 deg C, 3torr 1 hour, furthermore with 3 rd polymerization reactor under agitating, 1 hour polymerized next with approximately 275 deg C, 0.5~1torr.

As for IV of PET resin which it acquires as for 0.53 deciliter /gram, DEG content they were 2.7 mole %.

【0071】

this resin it continued and under nitrogen atmosphere, crystallization did with approximately 155 deg C, furthermore under nitrogen atmosphere after preheating, sent to continual solid phase polymerization reactor in approximately 200 deg C and under the nitrogen atmosphere solid phase polymerization did with approximately 205 deg C.

sieve classification step after solid phase polymerization from with fine removal process it treated in continuous and removed fine.

【0072】

As for intrinsic viscosity of PET resin which it acquires as for content of 0.74 deciliter /gram, cyclic trimer as for 0.30 weight %, density they were 1.400 g/cm<sup>3</sup>.

【0073】

treated water which in water treatment of PET resin chip, starting material chip supply port of treatment tank upper part (1), overflow exit aperture which is position of treated water upper limit level of treatment tank (2), polyester chip of treatment tank bottom and exit aperture of blend of treated water (3), is discharged from exit aperture of treated water and treatment tank bottom which are discharged from this overflow exit aperture making use of device which is shown in Figure 1, goes by way of water cutting apparatus (4), fine powder removal apparatus where filter material is continuous system filter of 30μm of paper (5), intake of new deionized water (8), pump (11), going by way of in order of heater (12) of treated water, pipe which it supplies to treatment tank (6), you used treatment tank of column type of capacity approximately 320 liter which have supply port (7) of these treated water.

【0074】

With heater (12) in 95 deg C controlled new treated water, from supply port (7) of treated water was supplied to water treatment layer ion-exchanger tower (10), via the pump (11).

Again resetting to water treatment layer was started later water level of the water treatment inside tank reaches to overflow exit aperture (2) and, treated water which is discharged from treatment tank, fine powder removal

した。

又、水処理層への処理水の供給が  $1\text{ m}^3/\text{時間}$  となるように不足している処理水量を新しいイオン交換水で補って調整した。

その後処理槽上部の供給口(1)から PET チップを  $50\text{ kg}/\text{時間}$  の速度で連続供給し、その 4 時間経過後から処理槽下部の排出口(3)から PET チップとして  $50\text{ kg}/\text{時間}$  の速度で処理水とともに抜き出した。

この時の処理槽内の処理水の温度は  $95\text{ deg C}$ 、微粉除去装置内の処理水の温度は  $91\text{ deg C}$ 、新しいイオン交換水の温度は  $15\text{ deg C}$ 、ポンプ内の処理水の温度は  $81\text{ deg C}$  であり、微粉除去装置での処理水の流量は  $0.95\text{ m}^3/\text{時間}$ 、新しいイオン交換水の流量は  $0.05\text{ m}^3/\text{時間}$  であった。

また水処理された PET チップの熔融時の環状 3 量体増加量( $\Delta\text{CT}$ )は  $0.04$  重量%であった。

【0075】

この組成物について二軸延伸成型ボトルによる評価を実施した。

結果を表 1 に示す。

5000 本以上の連続延伸ブロー成形を実施したが、金型汚れは認められず、またボトルの透明性も良好であった。

また、金型汚れまでの成形回数は 13000 回と問題がなかった。

【0076】

【表 1】

項目	実施例 1	比較例 1	比較例 2
熔融時の環状 3 量体増加量 ( $\Delta\text{CT}$ ) (%)	0.04	水処理不能	0.24
ボトルヘイズ (%)	1.8	水処理不能	7.2
水処理層に供給する処理水温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	95	95	75
新しいイオン交換水の温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	15	15	15
ポンプ内の処理水の温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	81	90	72
処理槽への処理水供給量 ( $\text{m}^3/\text{時間}$ )	1	1	1
抽出された処理水の処理槽への戻り流量 ( $\text{m}^3/\text{時間}$ )	0.95	0.95	0.95
抽出された処理水の処理槽への戻り率 (%)	95	95	95

【0077】

(比較例 1)

実施例 1 の水処理工程でポンプの設置位置を処理水のオーバーフローと同じ高さに設置し、かつ新しいイオン交換水の供給口をポンプと加

apparatus (5), pump (11), via heater (12).

In order for supply of treated water to also, water treatment layer to become  $1\text{ m}^3/\text{hr}$ , supplying treated water quantity which is insufficient with new deionized water, you adjusted.

After that from supply port (1) of treatment tank upper part continuous feed it did PET chip with velocity of  $50\text{ kg/hr}$ , with treated water it extracted with velocity of  $50\text{ kg/hr}$  from after 4 hours passage as PET chip from exit aperture (3) of treatment tank bottom.

As for temperature of treated water inside treatment tank at time of the this as for temperature of treated water inside  $95\text{ deg C}$ , fine powder removal apparatus as for temperature of  $91\text{ deg C}$ , new deionized water as for temperature of treated water inside  $15\text{ deg C}$ , pump with  $81\text{ deg C}$ , as for flow of treated water with fine powder removal apparatus as for flow of  $0.95\text{ m}^3/\text{hr}$ , new deionized water they were  $0.05\text{ m}^3/\text{hr}$ .

In addition cyclic trimer increased weight (\*CT) when melting PET chip which water treatment is done was  $0.04$  weight %.

【0075】

evaluation execution intimately it is with biaxial stretching molding bottle concerning the this composition.

Result is shown in Table 1.

continuous drawing blow molding 5000 or more execution it is intimately, as for mold fouling not be able to recognize, in addition also transparency of bottle was satisfactory.

In addition, number of moldings to mold fouling did not have 13000 times and the problem.

【0076】

[Table 1]

【0077】

(Comparative Example 1)

With water treatment step of Working Example 1 it installed seated position of pump in the same height, as overflow of treated water at same time relocating the supply port of new

熱器の間に移設して、それ以外は実施例 1 と同様にを行った。

しかし水処理層に処理水を供給して水位がオーバーフロー排出口に達した後に水処理槽から排出した処理水を再び水処理層へ戻した直後、ポンプ内でキャビテーションを起こし、処理水の水処理槽への供給が困難となって水処理が不可能となった。

尚、キャビテーションを起こす直前での処理槽内の処理水の温度は 95 deg C、微粉除去装置内の処理水の温度は 91 deg C、新しいイオン交換水の温度は 15 deg C、ポンプ内の処理水の温度は 90 deg C であった。

【0078】

(比較例 2)

比較例 1 の水処理工程で水処理槽に供給する処理水の温度を 82 deg C に変更し、それ以外は比較例 1 と同様にを行った。

尚、比較例 1 で起こったキャビテーションは起こらなかった。

この時の処理槽内の処理水の温度は 81 deg C、微粉除去装置内の処理水の温度は 80 deg C、新しいイオン交換水の温度は 15 deg C、ポンプ内の処理水の温度は 79 deg C であり、微粉除去装置での処理水の流量は 0.95m<sup>3</sup>/時間、新しいイオン交換水の流量は 0.05m<sup>3</sup>/時間であった。

【0079】

表 1 に示す通り、得られたポリエステル樹脂組成物の溶融時の環状 3 量体増加量は 0.24 重量%であった。

また金型汚れはひどく、得られたボトルの胴部ヘイズは 7.2% と高く透明性が不良であった。

【0069】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0080】

【発明の効果】

deionized water between pump and heater , it did other than that in same way as Working Example 1.

But supplying treated water to water treatment layer, after water level reaches to the overflow exit aperture , immediately after again resetting treated water which it discharges from water treatment tank to water treatment layer, cavitation happened inside the pump , supply to treatment tank of treated water became difficult and water treatment became impossible .

Furthermore immediately before causing cavitation , as for temperature of treated water inside treatment tank as for temperature of treated water inside 95 deg C, fine powder removal apparatus as for temperature of 91 deg C, new deionized water as for temperature of treated water inside 15 deg C, pump they were 90 deg C.

【0078】

(Comparative Example 2)

It modified temperature of treated water which is supplied to water treatment tank with water treatment step of Comparative Example 1 in 82 deg C, did other than that in the same way as Comparative Example 1.

Furthermore cavitation which happens with Comparative Example 1 did not happen.

As for temperature of treated water inside treatment tank at time of this as for temperature of treated water inside 81 deg C, fine powder removal apparatus as for temperature of 80 deg C, new deionized water as for temperature of treated water inside 15 deg C, pump with 79 deg C, as for flow of treated water with fine powder removal apparatus as for flow of 0.95 m<sup>3</sup>/hr , new deionized water they were 0.05 m<sup>3</sup>/hr .

【0079】

As shown in Table 1 , cyclic trimer increased weight when melting polyester resin composition which is acquired was 0.24 weight %.

In addition shaft haze of bottle where mold fouling is terrible, acquires 7.2% to be high transparency was deficiency .

【0069】

[Working Example(s)]

Below, this invention is explained concretely with Working Example , but this invention is not something which is limited in this Working Example .

【0080】

[Effects of the Invention]

本発明は、ポリエステルチップ及び処理水を処理槽に供給してポリエステルチップを水処理するポリエステルの製造方法において、処理槽に供給する処理水の温度(T1)が 85 deg C 以上であり、処理槽へ処理水を供給するポンプ内の処理水の温度(T2)が式 1 を満足することで、水処理を経済的に効率良く行なって、成形時の金型汚れを発生させにくく、またさらにはボトルの透明性が良好となるポリエステルとして有利に使用できる。

As for this invention, supplying polyester chip and treated water to treatment tank, the temperature (T1) of treated water which it supplies to treatment tank in manufacturing method of polyester which water treatment it does polyester chip, being 85 deg C or greater, to the treatment tank by fact that temperature (T2) of treated water inside pump which supplies treated water satisfies Formula 1, doing water treatment efficiently in economical, Generating mold fouling when forming, it is difficult, in addition furthermore it can use profitably as polyester where transparency of the bottle becomes satisfactory.

[0081]

[0081]

T		40 ≤		2 ≤			5		式 1	)
T		40 ≤		2 ≤			5		Formula 1	)

【図面の簡単な説明】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図 1】

[Figure 1]

本発明のポリエステルの製造方法に用いる装置の概略図。

conceptual diagram of device which is used for manufacturing method of polyester of the this invention

【符号の説明】

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

1

原料チップ供給口

starting material chip supply port

10

10

イオン交換装置

ion-exchanger tower

11

11

処理水の供給ポンプ

feed pump of treated water

12

12

処理水の加熱器

heater of treated water

2

2

オーバーフロー排出口

overflow exit aperture

3

3

ポリエステルチップと処理水との排出口

exit aperture of polyester chip and treated water

4

4

水切り装置

water cutting apparatus

5

5

微粉除去装置

fine powder removal apparatus

6

6

配管

pipe

7

7

JP2001247669A

2001-9-11

処理水供給口

treated water supply port

8

8

イオン交換水の供給口

supply port of deionized water

9

9

工業用水供給口

industrial water supply port

Drawings

[Figure 1]

